

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-323590

(43)公開日 平成5年(1993)12月7日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03F 7/004	503			
7/029				
7/038				
7/039				
		7352-4M	H01L 21/30	301 R
審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平4-127659	(71)出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
(22)出願日	平成4年(1992)5月20日	(72)発明者	及川 朗 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	田中 裕之 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(72)発明者	山東 伸明 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
		(74)代理人	弁理士 青木 朗 (外2名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57)【要約】

【目的】 レジスト膜表層部分での酸の消費による影響を低減して、解像性に優れ且つ良好なパターン形状を得ることができる化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【構成】 本発明の化学増幅型レジスト組成物は、2種以上の酸発生剤を含有してなる。好ましくは、酸発生剤のうちの少なくとも1種はレジスト膜の現像液への溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物であり、他のものはこの化合物に比べて該反応に寄与しにくい化合物又は該反応に実質的に寄与しない化合物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電離放射線の照射により酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物を2種以上含有してなることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項2】 前記化合物のうちの少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物であり、そして他のものが該反応に実質的に寄与しない化合物であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項3】 前記化合物のうちの少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物であり、そしてこの化合物に比較して他の化合物が該反応に寄与しにくい化合物であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項4】 前記の電離放射線の照射により酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物として、電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物のほかに、この化合物に比較して該反応に寄与しにくい化合物と該反応に実質的に寄与しない化合物とを含有してなることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レジスト組成物に関する。さらに詳しく述べると、本発明は、半導体装置のパターン形成に有用なレジスト組成物、特に電離放射線の照射により酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物を2種以上含有してなるレジスト組成物に関する。本発明のレジスト組成物は、大規模集積回路（LSI）、超大規模集積回路（VLSI）などの半導体装置の製造に有利に利用することができ、高集積化された半導体装置を提供できる。

## 【0002】

【従来の技術】最近の半導体集積回路の高集積化に伴い、半導体集積回路のパターンには微細化が要求され、それらのパターンを形成する際に不可欠なレジスト材料にも厳しい性能が要求されている。そのため、近年、解像性、感度、ドライエッチング耐性の全ての要求に応えるべく開発された材料として、基材樹脂のほかの主成分の一つとして酸発生剤を含有してなる化学増幅型レジストが注目されている。

【0003】化学増幅型レジストには、いくつかのタイプが存在する。例えば、ネガ型レジストの一例として、アルカリ可溶性の基材樹脂、架橋剤、酸発生剤及び溶剤を主成分として構成されるものがある。また、ポジ型レジストの例としては、アルカリ可溶性の基材樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤及び溶剤を主成分として構成されるもの、あるいはアルカリ可溶性樹脂の一部を変性してアル

カリ溶液に不溶化させた基材樹脂、酸発生剤及び溶剤を主成分として構成されるものがある。

【0004】化学増幅型のレジストを使ってパターンを形成するためには、基板上に通常スピン塗布によってレジスト膜を形成し、この膜にプリベークを施し、レチクルを介して電離放射線を照射してパターン露光を行う。電離放射線が電子線のような荷電粒子の場合には、パターン露光は普通レチクルを介さずに、レジスト膜上を走査することで実施される。レジスト膜においては、電離放射線の照射された部分で電離放射線的作用によって酸発生剤から酸が発生する。

【0005】こうしてレジスト膜中に発生した酸は、ネガ型レジストの場合、露光後の加熱処理により架橋剤を活性化させ、そしてこの活性化した架橋剤が基材樹脂をアルカリに対して不溶性にする。ポジ型の場合には、レジスト膜中に発生した酸は、露光後の加熱処理により溶解抑制剤を分解して基材樹脂がアルカリ現像液に溶解するのを可能にするか、あるいはやはり露光後の加熱により基材樹脂の変性された部分と反応してこの樹脂をアルカリ可溶性の樹脂に戻す。

【0006】次いでアルカリ性現像液で現像を行うことによって、ネガ型レジストの場合には電離放射線を照射されていない部分のアルカリ溶解性のままの基材樹脂が現像液に溶解してネガ型のパターンが形成され、またポジ型レジストの場合には電離放射線を照射された部分のアルカリ可溶性基材樹脂が現像液に溶解してポジ型のパターンが形成される。

【0007】上で説明したそれぞれの反応の際に、酸発生剤から発生した酸が触媒として多くの反応点を活性化させるため高感度が実現でき、且つ、従来型のフォトレジストに比較すると感光剤による吸収が低減できるため高解像性が実現される。また、基材樹脂として従来型のフォトレジストと同様にフェノール性樹脂を使用することができるため、後続のドライエッチング工程におけるレジスト膜の耐性も保たれる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、こうした従来の化学増幅型レジストを用いたパターン形成においては、電離放射線の照射によって発生した酸が外気中に微量に存在するアルカリ性不純物等のためにレジスト膜の表層部分で消費されてしまい、ネガ型レジストでは形成したパターンの上部が丸味を帯び、その一方ポジ型レジストでは現像後に残るパターン上部に底状の突起ができるという現象が見られた。この現象は、ポジ型レジストの場合に特に深刻な問題を引起し、甚しい場合にはその突起が形成したパターン開口を覆ってしまうことさえあって、半導体集積回路に要求されるパターンの微細化の実現を困難なものにしていた。

【0009】本発明は、従来の化学増幅型レジストにおけるこうした欠陥に鑑み、レジスト膜の表層部分での酸

の消費による影響を低減することができ、それにより解像性に優れ且つ良好なパターン形状を得ることができる化学増幅型レジスト組成物を提供しようとするものである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の化学増幅型レジスト組成物は、電離放射線の照射により酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物を2種以上含有してなることを特徴とする。

【0011】本発明のレジスト組成物は、基材樹脂と、電離放射線の照射により酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物と、そして溶剤を主成分とし、そして該レジスト組成物のタイプに応じて架橋剤や溶解抑止剤といったような他の成分を含有することができる。

【0012】電離放射線の照射によって酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物は、一般的に「酸発生剤」として知られる化合物であって、それらの例としては、 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ 等のオニウム塩、 $(\text{Ph}_2\text{I}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$ 、 $(\text{Ph}_3\text{S}^+)_2\text{CO}_3^{2-}$ 等の炭酸イオンを含む塩、 $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Ph}_3\text{S}^+\text{HCO}_3^-$ 等の炭酸水素イオンを含む塩、クロロメチル基を有するトリアジン化合物やその他の有機ハロゲン化物、オルトニトロベンジルアルコールスルホン酸エステル等のトシレート系の化合物などを挙げることができる。(上記の式中のPhはフェニル基を表す。)

【0013】本発明では、化学増幅型レジスト組成物における酸発生剤として2種以上の化合物と一緒に使用する。このように2種以上の酸発生剤を含有させることによって、露光により発生する酸の絶対量を増加させることができる一方で、これらの酸発生剤に由来するそれぞれの酸がレジスト膜の表層で外気中の不純物のために消費される量を相対的に低減させることができる。

【0014】また、2種以上の酸発生剤としては、電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を变化させる反応に寄与する程度に有意の差のあるものを選ぶことがより有利である。すなわち、酸発生剤のうちの少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の溶解性を变化させる反応に実質的に寄与する化合物であって、その一方、他の酸発生剤がこの化合物に比較して該反応に寄与しにくい化合物であるか、あるいは該反応に実質的に寄与しない化合物である場合は、レジスト膜の表層で消費される酸のうちのレジスト膜の現像液に対する溶解性の变化に実質的に寄与する化合物に由来する酸の消費量が相対的に減少するので、レジストパターン形状や解像性の向上にとって一層有利である。発生した全ての酸がレジスト膜の溶解性を变化させる反応に寄与する場合、これらの酸発生剤の添加量は形成すべきパターンの寸法制御の面から制限されなくてはならないが、これに対して、その反応に寄与しない酸発生剤は、レジス

ト膜の溶解性や膜特性などの、パターンの寸法制御とは無関係の要素による制限の範囲内で最大限添加することができ、そしてレジスト膜の溶解性の变化に寄与する化合物に由来する酸の消費量を相対的に低下させることができ、レジストパターン形状の劣化や解像性の低下を防ぐことができる。

【0015】酸発生剤の酸発生効率もレジストパターン形状や解像性に関係する。レジスト膜の溶解性を变化させる反応に実質的に寄与しないか又は寄与しにくい酸発生剤の酸発生効率が反応に寄与する酸発生剤のそれよりも高い場合、レジスト膜内の寸法制御を司る酸の相対量は極めて小さくなる。従って、表層で消費される酸の多くを反応に寄与しない酸とすることができ、ポジ型レジストの場合の底の発生やネガ型レジストの場合のレジストパターン上部の丸味を低減するのに一層有利である。

【0016】発生した酸の外気中の汚染物との反応性もやはりレジストパターン形状や解像性に影響を及ぼす。レジスト膜の溶解性を变化させる反応に実質的に寄与しないかあるいは寄与しにくい酸発生剤に由来する酸が反応に寄与する酸発生剤に由来する酸よりも外気中の汚染物に対して反応性が低ければ、反応に寄与する酸発生剤に由来する酸の表層での消費を低減させるためには、反応に寄与するか又は寄与しにくい酸発生剤に由来する酸の量を相対的に多くしてやらなくてはならない。

【0017】更に、一つの酸発生剤がレジスト膜の現像液に対する溶解性を变化させる反応に寄与するかしないかは、基材樹脂の種類に依存して決まる。例えば、基材樹脂が現像液に対する溶解性のもとになる単位として $\alpha$ -ブチル基を含む単位を含む共重合体である場合、オニウム塩やトシレート系化合物などはレジスト膜の溶解性を变化させ、炭酸イオンを含む塩、炭酸水素イオンを含む塩、有機ハロゲン化物などは溶解性を变化させない。

【0018】このように、本発明の化学増幅型レジスト組成物で酸発生剤として用いられる2種以上の化合物は、該組成物を構成する基材樹脂の種類に応じて選ばれ、そしてこうして選ばれた化合物のおのおのは、それらの酸発生効率及び発生する酸の外気中の汚染物との反応性に応じて定められる適当な添加量で該組成物に配合されるべきである。好ましくは、基材樹脂の現像液への溶解性の变化に実質的に寄与しないか又はこの変化に対する寄与の程度が他の酸発生剤のそれよりも低い酸発生剤の添加量は、この酸発生剤に由来する酸が、外気中の汚染物との反応のために消費される他の酸発生剤に由来する酸の量をより少なくするのに十分な量である。

【0019】言うまでもなく、本発明のレジスト組成物は、レジスト膜の現像液への溶解性を变化させる反応に実質的に寄与する酸発生剤のほかに、この酸発生剤に比べて上記反応に寄与する程度がより低い酸発生剤又は上記反応に実質的に寄与しない酸発生剤のどちらかを含含有してなるものでもよく、あるいは上記反応に寄与する程

度がより低い酸発生剤と上記反応に実質的に寄与しない酸発生剤の両方を含有してなるものでもよい。更に、レジスト膜の現像液への溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する酸発生剤も、この反応に実質的に寄与しない又はこの反応に対する寄与の程度がより低い方の酸発生剤も、任意におのおの1種又は2種以上を一つのレジスト組成物に含有させることができる。

【0020】本発明の化学増幅型レジスト組成物を構成する基材樹脂は、通常の化学増幅型レジスト組成物で基材樹脂として用いられるいずれの樹脂でもよい。すなわち、目的とする化学増幅型レジスト組成物に応じて、アルカリ性現像液に可溶性のものや、アルカリ可溶性樹脂の一部を変性してアルカリ性現像液に不溶性にしたものを使用することができる。

【0021】基材樹脂がアルカリ可溶性樹脂である場合には、化学増幅型レジスト組成物は他の構成成分として、溶解抑制剤を含有（ポジ型レジストの場合）し、あるいは架橋剤を含有（ネガ型レジストの場合）する。

【0022】なお、ここで言う「電離放射線」とは、可視光、紫外光、X線等の電磁波や、電子線、イオン線等の粒子線を意味する。

#### 【0023】

【作用】本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される2種以上の酸発生剤は、露光により発生する酸の絶対量を増加させる一方で、これらの酸発生剤に由来するそれぞれの酸がレジスト膜の表層で外気中の不純物のために消費される量を相対的に低減させて、レジストパターン形状や解像性を向上させる。

【0024】また、本発明の化学増幅型レジスト組成物に含有される2種以上の酸発生剤のうちの、電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与しない化合物、又は他の酸発生剤に比べてこの反応に寄与しにくい化合物である酸発生剤は、スカベンジャーとして働いて、レジスト膜の溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する酸発生剤に由来する酸がレジスト膜の表層で外気中の不純物のために消費される量を相対的に低減させ、レジストパターン形状や解像性の向上に一層貢献する。

#### 【0025】

##### 【実施例】

##### 実施例1

375部の溶剤（乳酸エチル）中に、基材樹脂としてビニルフェノールと $\epsilon$ -ブチルメタクリレートとの共重合体100部と、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート5部及びトリス-2,3-ジブロモプロピルイソシアヌレート5部を含むポジ型の化学増幅型レジスト組成物を調製した。使用した酸発生剤のうちのトリフェニルスルホニウムトリフレートは、基材樹脂の現像液に対する溶解性を変化をさせるのに寄与する化合物であり、もう一方のトリス-2,3-ジブロモプロピル

イソシアヌレートから発生する酸は、レジスト膜の表層部分で外気の汚染物のスカベンジャーとして働き、基材樹脂の溶解性の変化にはほとんど関係しないことが分っている。

【0026】調製したレジスト組成物をシリコン基板上に0.7 $\mu$ mの厚さで塗布した。基板をホットプレート上に配置して、形成したレジスト膜を90℃で90秒間プリベークした後、レジスト膜をKrFエキシマレーザステッパで露光処理した。続いて、110℃で60秒間の加熱処理を行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液で60秒間ディップ現像を行った。

【0027】5mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.3 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターンが解像した。また、ライン・アンド・スペースパターン及びホールパターンとも、形成パターンの上部に底状の張出しは見られなかった。

##### 【0028】実施例2

スカベンジャーとして働く酸を発生するトリス-2,3-ジブロモプロピルイソシアヌレートの代わりに、やはりスカベンジャーとして働く酸を発生するビス-2,4-トリクロロメチル-6-フェニル-s-トリアジンを5部含有するポジ型の化学増幅型レジスト組成物を使用したことを除いて、実施例1を反復した。

【0029】この場合には、6mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.3 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターンが解像した。また、ライン・アンド・スペースパターンもホールパターンも、やはり形成パターンの上部に底状の張出しは見られなかった。

##### 【0030】比較例

400部の乳酸エチル中にビニルフェノールと $\epsilon$ -ブチルメタクリレートとの共重合体100部と、酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフレート5部を含み、スカベンジャーとして働く酸を発生する酸発生剤を含まない従来のポジ型の化学増幅型レジスト組成物を使用したことを除いて、実施例1を反復した。

【0031】この場合には、5mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で0.35 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターンが解像した。しかし、これらのライン・アンド・スペースパターンやホールパターンには、形成パターンの上部に底状の張出しが認められた。また、0.30 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターンでは、所々のスペースが形成パターンの上部に発生した底状の張出しによって覆われているのが認められた。

##### 【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、従来の化学増幅型レジスト組成物を使ってレジストパターンを形成した場合に認められる底状の張出し（ポジ型レジストの場合）やパターン上部の丸味（ネガ型の場合）が発生する原因となるレジスト膜表層部分での酸の消費に起因する影響を軽減することができ、そのため解

像性に優れ、且つ良好なパターン形状を得ることができ\* \*る化学増幅型レジスト組成物が利用可能になる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/027

(72) 発明者 宮田 修一

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第2区分  
 【発行日】平成13年4月27日(2001.4.27)

【公開番号】特開平5-323590  
 【公開日】平成5年12月7日(1993.12.7)  
 【年通号数】公開特許公報5-3236  
 【出願番号】特願平4-127659  
 【国際特許分類第7版】

G03F 7/004 503  
 7/029  
 7/038  
 7/039

H01L 21/027

【F I】

H01L 21/30 301 R  
 G03F 7/004 503  
 7/029  
 7/038  
 7/039

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月27日(1999.4.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電離放射線の照射により酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物を2種以上含有してなり、

前記した2種以上の化合物は、基材樹脂の現像液への溶解性を変化させる反応に対する寄与の程度が相対的に互いに異なることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項2】 前記化合物のうちの少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物であり、そして他のものが該反応に実質的に寄与しない化合物であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項3】 前記化合物のうちの少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物であり、そしてこの化合物に比較して他の化合物が該反応に寄与しにくい化合物であることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

【請求項4】 前記の電離放射線の照射により酸を発生

する化合物又は酸の発生を促進する化合物として、電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物のほかに、この化合物に比較して該反応に寄与しにくい化合物と該反応に実質的に寄与しない化合物とを含有してなることを特徴とする、請求項1記載の化学増幅型レジスト組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、本発明では、以下の構成を手段とする。電離放射線の照射により酸を発生する化合物又は酸の発生を促進する化合物を2種以上含有してなり、前記した2種以上の化合物は、基材樹脂の現像液への溶解性を変化させる反応に対する寄与の程度が相対的に互いに異なることを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。上記の手段において、例えば、前記化合物として、次のような組み合わせが考えられる。(1)少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物、他の化合物が該反応に実質的に寄与しない化合物とする場合。(2)少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を変化させる反応に実質的に寄与する化合物であり、他の化合物がこの化合物に比較して該反応に寄与しにくい化合物とする場合。(3)電離放射線照射後の

レジスト膜の現像液に対する溶解性を变化させる反応に実質的に寄与する化合物のほかに、この化合物に比較して該反応に寄与しにくい化合物と該反応に実質的に寄与しない化合物とをともに含有する場合。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】また、2種以上の酸発生剤としては、電離放射線照射後のレジスト膜の現像液に対する溶解性を变化させる反応に寄与する程度に有意の差のあるものを選ぶ。すなわち、酸発生剤のうちの少なくとも1種が電離放射線照射後のレジスト膜の溶解性を变化させる反応に実質的に寄与する化合物であって、その一方、他の酸発生剤がこの化合物に比較して該反応に寄与しにくい化合

物であるか、あるいは該反応に実質的に寄与しない化合物である場合は、レジスト膜の表層で消費される酸のうちのレジスト膜の現像液に対する溶解性の变化に実質的に寄与する化合物に由来する酸の消費量が相対的に減少するので、レジストパターン形状や解像性の向上にとって一層有利である。発生した全ての酸がレジスト膜の溶解性を变化させる反応に寄与する場合、これらの酸発生剤の添加量は形成すべきパターンの寸法制御の面から制限されなくてはならないが、これに対して、その反応に寄与しない酸発生剤は、レジスト膜の溶解性や膜特性などの、パターンの寸法制御とは無関係の要素による制限の範囲内で最大限添加することができ、そしてレジスト膜の溶解性の变化に寄与する化合物に由来する酸の消費量を相対的に低下させることができ、レジストパターン形状の劣化や解像性の低下を防ぐことができる。